

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/096983 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08J 5/22, H01M 8/02 // C08L 27:12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05383

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-164781 2001 年 5 月 31 日 (31.05.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目  
2 番 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

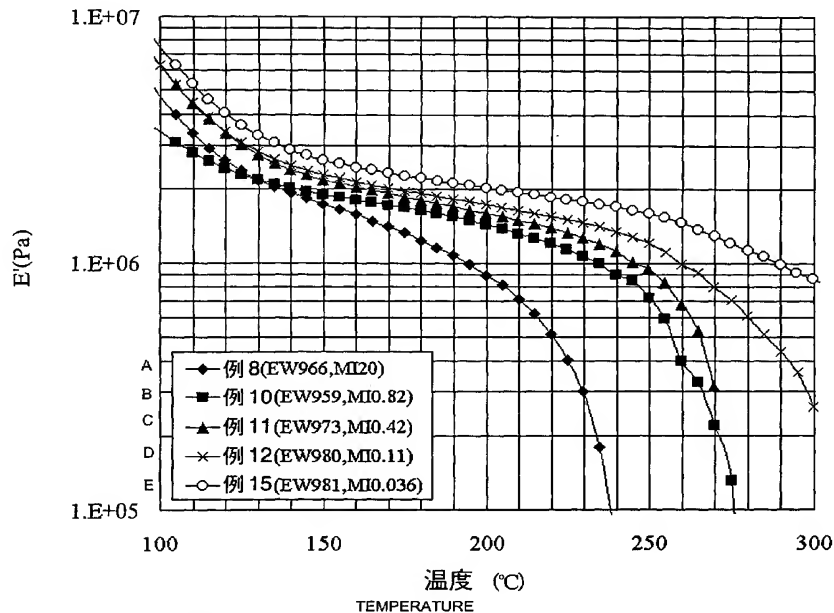
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 卓也

(HASEGAWA, Takuya) [JP/JP]; 〒233-0003 神奈川県  
横浜市 港南区 港南 1-4-43 Kanagawa (JP). 井上 祐一  
(INOUE, Yuichi) [JP/JP]; 〒232-0072 神奈川県 横浜市  
南区 永田東 1-18-5-201 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒  
100-0004 東京都 千代田区 大手町 2 丁目 2 番 1 号 新  
大手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: FLUOROPOLYMER ION-EXCHANGE MEMBRANE

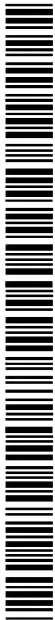
(54) 発明の名称: フッ素系イオン交換膜



A, B, C, D, E, ...EXAMPLE

(57) Abstract: A fluoropolymer ion-exchange membrane which, after replacement with tributylammonium ions, has a storage elastic modulus (JIS K-7244) as measured at temperatures  $T_c$  represented by the following general formulae (1-1) to (1-3) of  $0.8 \times 10^6$  Pa or higher and a heat of crystal fusion as measured at 270 to 350°C of 1 J/g or less:  $T_c$  (°C) =  $55 + T_g$  (EW < 750) (1-1)  $T_c$  (°C) =  $0.444 \times EW - 278 + T_g$  ( $750 \leq EW < 930$ ) (1-2)  $T_c$  (°C) =  $135 + T_g$  (EW  $\geq 930$ ) (1-3) wherein  $T_g$  indicates a peak temperature for loss tangent in a dynamic viscoelasticity examination of the fluoropolymer ion-exchange membrane (side chains are terminated by  $SO_3H$ ).

[続葉有]



WO 02/096983 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

フッ素系イオン交換膜であって、トリブチルアンモニウムイオンで置換した時に、下記一般式(1-1)～(1-3)で表される温度 $T_c$ 以上における貯蔵弾性率(JISK-7244)が $0.8 \times 10^6$  Pa以上、 $270 \sim 350^\circ\text{C}$ における結晶融解熱が $1 \text{ J/g}$ 以下、である上記フッ素系イオン交換膜:

$$T_c (^\circ\text{C}) = 55 + T_g \text{ (EW750未満)} \quad (1-1)$$

$$T_c (^\circ\text{C}) = 0.444 \times \text{EW} - 278 + T_g \text{ (EW750以上930未満)} \quad (1-2)$$

$$T_c (^\circ\text{C}) = 135 + T_g \text{ (EW930以上)} \quad (1-3)$$

ここで、 $T_g$ とはフッ素系イオン交換膜( $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末端)の動的粘弾性測定における損失正接のピーク温度を示す。

## 明 細 書

## フッ素系イオン交換膜

## 5 技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池の電解質かつ隔膜として使用されるフッ素系イオン交換膜に関するものであり、特に電解質かつ隔膜として性能が優れたフッ素系イオン交換膜に関する。

## 背景技術

- 10 燃料電池は、水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することによって電気エネルギーを取り出す一種の発電装置であり、近年クリーンなエネルギー供給源として注目されている。燃料電池は用いる電解質の種類によって、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子電解質型等に分類されるが、このうち
- 15 エネルギー密度が高いことから電気自動車などの電源として幅広い応用が期待されている。

- 固体高分子電解質型燃料電池の基本構成はイオン交換膜とその両面に接合された一対のガス拡散電極から成っており、一方の電極に水素、他方に酸素を供給し、両電極間を外部負荷回路に接続することによって発電せしめるものである。より
- 20 具体的には水素側電極でプロトンと電子が生成され、プロトンはイオン交換膜の内部を移動して酸素側電極に達した後、酸素と反応して水を生成する。一方、水素側電極から導線を伝って流れ出した電子は外部負荷回路において電気エネルギーが取り出された後、更に導線を伝って酸素側電極に達し、前記水生成反応の進行に寄与することになる。イオン交換膜の要求特性としては第一に高いイオン伝
- 25 導性が挙げられるが、プロトンは、イオン交換膜の内部を移動する際は、水分子が水和することによって安定化すると考えられるため、イオン伝導性と共に高い含水性と水分散性も重要な要求特性となっている。また、イオン交換膜は水素と酸素の直接反応を防止するバリアとしての機能を担うため、ガスに対する低透過性が要求される。その他の要求特性としては、燃料電池運転中の強い酸化雰囲気

に耐えるための化学的安定性や、更なる薄膜化に耐え得るように機械強度を上げること等が挙げられる。

固体高分子電解質型燃料電池に使用されるイオン交換膜の材質としては、高い化学的安定性を有することから、フッ素系イオン交換樹脂が広く用いられており、

- 5 中でも主鎖がパーフルオロカーボンで側鎖末端にスルホン酸基を有するデュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」が広く用いられている。こうしたフッ素系イオン交換樹脂は固体高分子電解質材料として概ねバランスのとれた特性を有するが、当該電池の実用化が進むにつれて更なる物性の改善が要求されるようになってきた。
- 10 例えば、触媒被毒の防止や冷却効率の向上という点から、特に自動車用途において、高耐熱化への要求が高まりつつあるが、現在の標準的なフッ素系イオン交換膜では90℃以上での運転は難しいとされている。すなわち、前記高耐熱化とはフッ素系イオン交換膜の耐熱性を100℃以上、好ましくは120℃以上に改善することを意味している。
- 15 フッ素系イオン交換膜の耐熱性を改善する手段としては、例えば、PTFEとブロック共重合体（特開平11-329062号公報）、PTFEフィブリル（特開昭60-149631号公報）や無機粒子（特開平6-111827号公報）の添加に加えて、ゾルゲル法によるSiO<sub>2</sub>ネットワークの形成（K. T. Adjemian et al, 2000 Fuel Cell Seminar, p164-166）といった、補強剤の添加
- 20 やブロック共重合による従来技術が知られている。これらの従来技術によると、重量比でおよそ数%以上の補強剤を添加やブロック共重合することによって、ある程度の耐熱性の改善が見られるようになるが、同時にみかけの交換容量が低下するため、耐熱性と引き替えにイオン伝導性が低下することが問題とされてきた。一方、補強剤の添加以外に、フッ素系イオン交換樹脂前駆体に架橋性の官能基を
- 25 共重合させて架橋を施すという従来技術も知られている（特表平7-508779号公報）。このような技術によれば、適切な架橋デザインを行うことによって耐熱性とイオン伝導性を両立させることができると考えられるが、架橋がコストアップにつながることで、場合によっては架橋反応に長時間を要すること、などが問題とされてきた。以上のように、耐熱性の改善に関する従来技術はそれぞれ本

質的な問題を抱えており、燃料電池用イオン交換膜として産業上有用な技術とはなり得ていなかった。

#### 発明の開示

本発明は、耐熱性に優れたフッ素系イオン交換膜を提供することを目的とする。

- 5      フッ素系イオン交換膜は、例えばフッ素系イオン交換樹脂前駆体を膜状に熔融成形した後、当該前駆体のシートを加水分解することによって製造することができる。

- 本発明者らは、フッ素系イオン交換樹脂前駆体の貯蔵弾性率に着目して鋭意検討を重ねたところ、驚くべきことに特定の貯蔵弾性率を有するフッ素系イオン交換膜は、架橋等の処理や分子構造の変更を行うことなしに、流動開始温度以上の高温で架橋膜のような非流動性及び熔融強度を発現することを見出し、本発明に想到した。
- 10

すなわち、本発明は以下の通りである。

- (1) フッ素系イオン交換膜であって、トリブチルアンモニウムイオンで置換した時に、下記一般式(1-1)～(1-3)で表される温度 $T_c$ 以上における貯蔵弾性率(JISK-7244)が $0.8 \times 10^6$  Pa以上、 $270 \sim 350$  °Cにおける結晶融解熱が $1 \text{ J/g}$ 以下、である上記フッ素系イオン交換膜：
- 15

$$T_c (\text{°C}) = 55 + T_g \text{ (EW750未満)} \quad (1-1)$$

$$T_c (\text{°C}) = 0.444 \times \text{EW} - 278 + T_g \text{ (EW750以上930未満)} \quad (1-2)$$

20

$$T_c (\text{°C}) = 135 + T_g \text{ (EW930以上)} \quad (1-3)$$

ここで、 $T_g$ とはフッ素系イオン交換膜( $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末端)の動的粘弾性測定における損失正接のピーク温度を示す。

- (2)  $200$  °Cにおける貯蔵弾性率(JISK-7244)が $1.0 \times 10^6$  Pa以上、 $270 \sim 350$  °Cにおける結晶融解熱が $1 \text{ J/g}$ 以下、当量重量 $950$ 以下、 $T_g$   $135$  °C以上であるフッ素系イオン交換膜。
- 25

- (3) フッ素系イオン交換膜であって、トリブチルアンモニウムイオンで置換した時に、前記一般式(1)で表される温度 $T_c$ 以上における貯蔵弾性率(JISK-7244)が $0.8 \times 10^6$  Pa以上、ポリマー中におけるフッ化

オレフィン連鎖の分子量が3000以下、である上記フッ素系イオン交換膜。

(4) 150℃と200℃における貯蔵弾性率比が0.4以上である上記(1)～(3)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜。

(5)  $T_c - 50^\circ\text{C}$ と $T_c$ における貯蔵弾性率比が0.4以上である上記

5 (1)～(4)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜。

(6) 220℃における高温破断強度が $2\text{ kg/cm}^2$ 以上である上記(1)～(5)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜。

(7) フッ素系イオン交換膜が非架橋である上記(1)～(6)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜。

10 (8) フッ素系イオン交換樹脂前駆体を成膜した後、加水分解することによってフッ素系イオン交換膜を製造する方法であって、該フッ素系イオン交換樹脂前駆体の、270～350℃における結晶融解熱が $1\text{ J/g}$ 以下、メルトインデックスが1以下である上記方法。

(9) 前記フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-  
15 7210)が0.5以下である上記(8)に記載の方法。

(10) フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-7210)が0.4以下である上記(8)に記載の方法。

(11) フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-7210)が0.1以下である上記(8)に記載の方法。

20 (12) 成膜後に少なくとも一軸方向に延伸する上記(8)～(11)のいずれかに記載の方法。

(13) 加水分解する前に延伸を行い、かつ、延伸配向を維持した状態で加水分解する上記(12)に記載の方法。

(14) 前記延伸のための温度が70℃以上300℃未満である上記(12)  
25 又は(13)に記載の方法。

(15) 上記(1)～(7)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜を備える膜電極複合体。

(16) 上記(1)～(7)のいずれかに記載のフッ素系イオン交換膜を備える固体高分子電解質型燃料電池。

### 図面の簡単な説明

図1は例8、11、12及び16～18における $\text{SO}_2\text{F}$ 側鎖末端の膜についての温度と貯蔵弾性率の関係を示すグラフである。

図2は例8、10～12及び15における $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末端の膜についての温度と貯蔵弾性率の関係を示すグラフである。

図3は例8、10～12及び15における $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Bu})_3$ 側鎖末端の膜についての温度と貯蔵弾性率の関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のフッ素系イオン交換樹脂前駆体は通常はゴム状の外観を呈するが、共重合成分としてTFEなどのフッ化ビニル化合物を含むため、わずかに結晶成分が存在すると考えられている。例えば標準的なメルトインデックスを有するフッ素系イオン交換樹脂前駆体について35Hzで動的粘弾性測定を行うと、一般的に150～250℃の間で貯蔵弾性率の急激な低下が観察されるが、これは前記結晶成分の融解に伴う溶融流動であると考えられている。本発明のフッ素系イオン交換膜の特徴は、従来技術のフッ素系イオン交換膜では溶融流動するような高温域で非流動性を示すと同時に、一定の機械強度（溶融強度）を発現する点にある。

結晶成分の溶融温度以上でポリマーが流動せずに機械強度を発現するという現象は、例えば重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンで起こることがよく知られている。こうした現象は超高分子量ポリマーに特有の現象であり、分子鎖間の絡み合いが極めてほぐれにくいいため、これが一種の架橋点として働くことによって発現すると考えられている。その際の「絡み合い点間分子量」 $M_e$ と「貯蔵弾性率」 $E'$ には $M_e = \rho RT / E'$ （ここで、 $\rho$ は密度、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度）という関係があるが、本発明の要件である貯蔵弾性率は、前記関係式から溶融状態における分子鎖同士の絡み合い点間分子量を表現していると考えて差し支えない。このような理論はたとえば「講座・レオロジー」（日本レオロジー学会編、高分子刊行会 1992）に詳しい。本願は、フッ素系イオン交換膜に上記のような非流動性を発現させるための臨界条件を、貯蔵弾性率を主要な指標として初めて明らかにしたものであり、これによって架橋等の処理に

頼ることなくフッ素系イオン交換膜の耐熱性を改善することが可能になった。さらに、本願は、従来技術では実用的な成形手段の無かった超低MIポリマーに対して、具体的な成形方法を開示することにより、当該耐熱膜の産業上の利用を可能とした。

## 5 (原料ポリマー)

- 本発明で使用するフッ素系イオン交換樹脂前駆体は、一般式  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFL})_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{W}$  で表されるフッ化ビニル化合物と、一般式  $\text{CF}_2=\text{CFZ}$  で表されるフッ化オレフィンとの、少なくとも二元共重合体からなる。ここでLはF原子又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、nは0～3の整数、mは1～3の整数、ZはH、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、更にWは加水分解により  $\text{CO}_2\text{H}$  又は  $\text{SO}_3\text{H}$  に転換し得る官能基であり、このような官能基としては  $\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_2\text{Br}$ 、 $\text{COF}$ 、 $\text{COCl}$ 、 $\text{COBr}$ 、 $\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、又は  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  が通常好ましく使用される。nは0又は1が好ましい。
- 10 このようなフッ素系イオン交換樹脂前駆体は従来公知の手段により合成可能なものである。例えば、含フッ素炭化水素等の重合溶剤を使用し、上記フッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスを充填溶解して反応させ重合する方法（溶液重合）、フロン等の溶媒を使用せずフッ化ビニル化合物そのものを重合溶剤として重合する方法（塊状重合）、界面活性剤の水溶液を媒体として、フッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスとを充填して反応させ重合する方法（乳化重合）、界面活性剤及びアルコール等の助乳化剤の水溶液にフッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスを充填乳化して反応させ重合する方法（ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合）、更には懸濁安定剤の水溶液にフッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスを充填懸濁して反応させ重合する方法（懸濁重合）などが知られている。本発明においては、このうちいずれの重合方法で作成されたものでも使用することができる。なお、溶液重合の重合溶剤に使用する含フッ素炭化水素としては、例えばトリクロロトリフルオロエタンや1112344555-デカフロロペンタンなど「フロン」と総称される化合物群を好適に使用することができる。



## (当量重量)

本発明のフッ素系イオン交換膜の当量重量 (EW) は特に限定されないが、400～1400が好ましく、より好ましくは600～1200であり、更に好ましくは700～1000である。当量重量が大きくなると未配向膜でも機械強度が向上するが、イオン交換基の密度が低くなるためイオン伝導性が低下する。また、当量重量が低すぎると強度の低下が起きるため好ましくない。

## (メルトインデックス)

フッ素系イオン交換樹脂前駆体の溶融成形性は、メルトインデックス (MI) と呼ばれる溶融粘度指数によって一般的に評価される。ここでいうメルトインデックス (JISK-7210) とは、270℃で2.16kgの荷重をかけたときに特定のオリフィスから押し出される樹脂の重量を10分間あたりのグラム数で表したものであり、フッ素系イオン交換膜の業界においては、流動性が良好で溶融成形性に優れた、MIが10～50のフッ素系イオン交換樹脂前駆体が標準的に使用されている。

15 本発明のフッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス (MI)

(JISK-7210) は特に限定されないが、10以下、好ましくは5以下、更に好ましくは1以下、特に好ましくは0.5以下、更に特に好ましくは0.4以下、極めて好ましくは0.1以下である。

同じEWにおいて、MIは分子量に関連した指標と考えることができる。但し、EWが大きい場合 (たとえばEW1000以上の場合) は、ランダム共重合であっても重合時にPTFE成分が生成するため、これが一種のフィラーとして機能することにより、分子鎖間の絡み合いが不十分であるにもかかわらず低いMIを示す場合がある。このような場合、PTFE成分による見かけ上のMI低下を見越して、EW1000未満の場合よりも低いMIを選択することが好ましい。例えば、本発明のフッ素系イオン交換樹脂前駆体においてEW1000以上の場合のメルトインデックス (JISK-7210) は特に限定されないが、1以下、好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.4以下、特に好ましくは0.1以下、更に特に好ましくは0.06以下、極めて好ましくは0.03以下である。

## (膜厚)

- 本発明のフッ素系イオン交換膜の膜厚は、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。膜厚が $1 \mu\text{m}$ より小さい場合は、水素や酸素の拡散により前記したような不都合が発生しやすいとともに、燃料電池製造時の取り扱いや燃料電池運転中の差圧・歪み等によって膜の損傷等の
- 5 不都合が発生しやすい。また、 $500 \mu\text{m}$ より大きい膜厚を有する膜は、一般にイオン透過性が低いため、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性がある。

(貯蔵弾性率)

- 本発明における耐熱性は $T_c$ における貯蔵弾性率で表現される。 $T_c$ とは本発
- 10 明におけるポリマーの流動開始温度の指標であり、微結晶や側鎖末端による様々な相互作用が解消され、分子鎖間の絡み合いのみによって粘弾性が支配される実質的な下限温度と考えることができる。本発明では $T_c$ における貯蔵弾性率の値によって、燃料電池に使用する際のフッ素系イオン交換膜の耐熱性を判断する。
- フッ素系イオン交換膜の流動開始温度は基本的に微結晶の融解温度と呼応するため、EWの低下とともに低温シフトすると予想されるが、燃料電池として使用するフッ素系イオン交換膜( $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末端)では以下の2点によって流動開始温度に関する理想的な挙動が隠蔽され、結果的に耐熱性の指標として適当でない
- 15 場合があることが明らかになった。

理想的な挙動を隠蔽する第1の因子として挙げられるのが、脱水による

- 20  $\text{SO}_3\text{H}$ 末端同士のスルホン架橋である。これは $\text{SO}_3\text{H}$ 末端2分子から1分子の水が外れることにより架橋を形成するものであり、貯蔵弾性率の温度依存性測定中(昇温中)に新規な架橋構造が次々と生成されるため、元来分子鎖間の絡み合いが存在しないような低分子量ポリマーでも $T_c$ において高い貯蔵弾性率を示す結果になる。このようなスルホン架橋は $220^\circ\text{C}$ 以上で顕著に生成するため、
- 25 例えば $200^\circ\text{C}$ 近辺で流動開始温度を迎えて一旦低下した貯蔵弾性率が $220^\circ\text{C}$ 以上で再び上昇するという一種特異な挙動として観察されることが多い。

スルホン架橋の形成を防止するには $\text{SO}_3\text{H}$ 末端を塩置換して保護することが効果的であるが、これに関連する第2の因子として挙げられるのが、 $T_g$ と $T_c$ の逆転現象である。ここで、 $T_g$ とはフッ素系イオン交換膜( $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末

端)の動的粘弾性測定における損失正接のピーク温度を示す。例えば、 $T_g$  120℃、EW950、MI20のフッ素系イオン交換膜では、動的粘弾性測定における流動開始温度(200℃)付近と、 $T_g$  (120℃)との差が80℃もあるため、 $T_g$ に影響されることなく流動開始を明確に観察することができる。これ

5 に対して、カリウムイオンで置換したフッ素系イオン交換膜( $SO_3K$ 側鎖末端)はスルホン架橋を防止することはできるものの、 $T_c$ より高温の270℃近傍に $T_g$ が存在するため、 $T_c$ 近傍での流動開始を観察することが不可能になる。換言すると、分子鎖間の絡み合いの有無によらず、どのような膜でも270℃近傍まで流動しない。

- 10 本発明者らは各種の塩置換したフッ素系イオン交換膜について $T_g$ を調査したところ、 $SO_3H$ 側鎖末端のプロトン(水素陽イオン)をアルキルアンモニウムイオン、特にトリブチルアンモニウムイオンで置換した膜の $T_g$ は、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンで置換した膜に比べて大幅に低く( $SO_3H$ 側鎖末端を有する膜と同等か更に低い)、 $T_c$ 近傍での流動
- 15 開始を明確に観察できることを見出した。

すなわち、本発明におけるフッ素系イオン交換膜の貯蔵弾性率は、トリブチルアンモニウムイオンで置換した側鎖末端、すなわち $SO_3NH(Bu)_3$ 側鎖末端として測定される。

- トリブチルアンモニウムイオンで置換したフッ素系イオン交換膜の $T_c$ は次式
- 20 (1-1)~(1-3)で定義される。例えば、 $T_g$  120℃、EW800のフッ素系イオン交換膜の $T_c$ は197℃、EW1025のフッ素系イオン交換膜の $T_c$ は255℃と計算される。

$$T_c (\text{℃}) = 55 + T_g \text{ (EW750未満)} \quad (1-1)$$

- $T_c (\text{℃}) = 0.444 \times EW - 278 + T_g \text{ (EW750以上930未}$
- 25 満)  $(1-2)$

$$T_c (\text{℃}) = 135 + T_g \text{ (EW930以上)} \quad (1-3)$$

ここで、 $T_g$ とはフッ素系イオン交換膜( $SO_3H$ 側鎖末端)の動的粘弾性測定における損失正接のピーク温度を示す。

本発明の $T_c$ 式は、低温における平坦域、勾配域、高温における平坦域、から

なる。例えば  $T_g$  150℃、EW 750 のフッ素系イオン交換膜

( $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Bu})_3$  側鎖末端) に対して勾配域の式 ( $T_c$  (℃) =  $0.444 \times \text{EW} - 278 + T_g$ ) を適用すると 205℃ と計算されるが、これより低い EW では  $T_g$  と  $T_c$  の差が 55℃ 以下になるため、主鎖骨格の流動とみなして

- 5 いた  $T_c$  が側鎖末端の流動である  $T_g$  の影響を強く受けるようになる (以下、クロスオーバーと呼称する)。すなわち、 $T_c$  は EW に応じて単調に低下するが  $T_g$  は EW によらずほぼ一定であるため、流動開始温度としての  $T_c$  は  $T_g$  に由来した下限を持つ。低温における平坦域の発現はこのような理由による。一方、高温における平坦域がどのような理由で発現したかは未だ不明であるが、恐らく
- 10 EW 930 以上では低温での平坦域とは逆に側鎖末端の影響が著しく弱くなり、EW によらず微結晶の作用が主体となったためではないかと推測される。本発明の  $T_c$  式の特徴は、前記原料ポリマーの項において示したあらゆるフッ素系イオン交換膜に適用可能な点にあり、フッ素系イオン交換膜の  $T_g$  と EW から  $T_c$  を一意に決定することができる。

- 15 一方、酸型のフッ素系イオン交換膜はトリブチルアンモニウムイオンで置換したフッ素系イオン交換膜より流動開始温度が 10～100℃ 低いことが明らかになっているが、これに加えて前記フッ素系イオン交換膜が十分に低い  $T_g$  及び／又は EW を有する場合、これらの相乗効果により流動開始温度が 200℃ よりも低くなる場合がある。このような場合、酸型であってもスルホン加橋 (220℃
- 20 以上で顕著になる) の影響を受けることなく流動開始を観察することができる。本発明の請求項 2 は、トリブチルアンモニウムイオンによる置換を必ずしも必要としない前記のようなフッ素系イオン交換膜として、 $T_g$  135℃ 未満かつ EW 950 以下であることを特徴とする酸型のフッ素系イオン交換膜 ( $\text{SO}_3\text{H}$  側鎖末端) に向けられたものである。

- 25 このような酸型のフッ素系イオン交換膜 ( $\text{SO}_3\text{H}$  側鎖末端) の 200℃ における貯蔵弾性率 (JISK-7244) は、 $0.8 \times 10^6$  Pa 以上、好ましくは  $1.0 \times 10^6$  Pa 以上、より好ましくは  $1.5 \times 10^6$  Pa 以上、より好ましくは  $1.8 \times 10^6$  Pa 以上、更に好ましくは  $2.0 \times 10^6$  Pa 以上、より更に好ましくは  $3.0 \times 10^6$  Pa 以上、特に好ましくは  $4.0 \times 10^6$  Pa 以

上である。

本発明のフッ素系イオン交換膜 ( $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Bu})_3$  側鎖末端) の  $T_c$  における貯蔵弾性率 (JISK-7244) は、 $0.8 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、好ましくは  $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、より好ましくは  $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、より好ましくは  $1.8 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、更に好ましくは  $2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、より更に好ましくは  $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上、特に好ましくは  $4.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上である。

流動開始温度以上の温度における流動性は、結晶成分が融解する前後における貯蔵弾性率の比として表現することも可能である。例えば  $\text{SO}_3\text{H}$  側鎖末端の場合、 $150^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率に対する  $200^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率の比は、 $0.4$  以上、好ましくは  $0.5$  以上、より好ましくは  $0.6$  以上、更により好ましくは  $0.7$  以上である。また、 $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Bu})_3$  側鎖末端の場合、 $150^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率に対する  $200^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率の比は、 $0.4$  以上、好ましくは  $0.5$  以上、より好ましくは  $0.6$  以上、更により好ましくは  $0.7$  以上である。更に、 $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Bu})_3$  側鎖末端の場合、 $T_c - 50^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率に対する  $T_c$  における貯蔵弾性率の比は  $0.4$  以上、好ましくは  $0.5$  以上、より好ましくは  $0.6$  以上、更により好ましくは  $0.7$  以上である。

( $270 \sim 350^\circ\text{C}$  における結晶融解熱)

メルトインデックスの項で述べたように、PTFE成分の混入は本発明の目的とは異なる貯蔵弾性率の上昇原因になるのみならず、適切に制御されずに混入したPTFEは、界面において不連続な機械物性の変化をもたらすため、応力集中によるピンホール生成の原因になりやすい場合がある。PTFEが適切に制御されずに混入した例としては、例えばブロック共重合によってPTFE鎖を生成させた場合や、ランダム共重合においても重合中に意図的にPTFE粒子を生成させた場合を挙げることができる。

本発明のフッ素系イオン交換膜をDSCで測定すると、溶融開始温度に対応する微結晶が  $200^\circ\text{C}$  を中心としたブロードなピーク (半値幅  $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ) が現れるのに対し、本発明に不適と考えられるPTFE成分では、連鎖長がより大きいために、 $270 \sim 350^\circ\text{C}$  の間にかなりシャープなピーク (半値幅  $10 \sim 2$

0℃)とブロードなピークの複合ピークを観察することができる。本発明において、270～350℃における結晶融解熱は1 J/g以下、好ましくは0.6 J/g以下、より好ましくは0.4 J/g以下、更に好ましくは0.2 J/g以下、更により好ましくは0.1 J/g以下、特に好ましくは0.05 J/g以下である。

#### (換算突刺強度)

本発明のフッ素系イオン交換膜の換算突刺強度(乾燥状態での突刺強度を25 μmあたりに換算)は特に制限されないが、好ましくは250 g以上、より好ましくは300 g以上、更に好ましくは350 g以上である。換算突刺強度が250 gより小さい場合は薄膜化のために必要な機械強度が不十分であり、膜を厚くする必要があるので好ましくない場合がある。本発明においては換算突刺強度の上限は特に設けないが、3000 g以上の強度を有する膜は一般的に含水率が低いことが予想されるため、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性がある。

#### (高温破断強度)

本発明のフッ素系イオン交換膜の200℃における高温破断強度(引張試験における破断強度)は特に制限されないが、好ましくは2 kg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは3 kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは4 kg/cm<sup>2</sup>以上、特に好ましくは5 kg/cm<sup>2</sup>以上である。高温破断強度が2 kg/cm<sup>2</sup>より小さい場合は、100℃以上の温度での燃料電池運転の初期特性又は長期耐久性において、当該イオン交換膜が十分な性能を示さないことがある。また、本発明のフッ素系イオン交換膜の220℃における高温破断強度は特に制限されないが、好ましくは1 kg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは2 kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは3 kg/cm<sup>2</sup>以上、より更に好ましくは4 kg/cm<sup>2</sup>以上、特に好ましくは5 kg/cm<sup>2</sup>以上である。更に、本発明のフッ素系イオン交換膜のT<sub>c</sub>における高温破断強度は特に制限されないが、好ましくは2 kg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは3 kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは4 kg/cm<sup>2</sup>以上である。

なお、常温における引張強度は延伸等の分子配向によって改善することができるが、前記のような高温では結晶成分の多くが融解するため、こうした分子配向

の多くは緩和される。すなわち高温破断強度には分子配向の寄与が除外されたポリマー自身の性質、特に分子鎖間の絡み合いが強く反映される。一般に非晶状態のポリマー（溶融状態での結晶ポリマーを含む）には、時間－温度換算則が成立することが知られているが、時間－温度換算則によると高温（例えば200℃）

- 5 短時間（例えば35Hz）での測定結果は、低温（例えば100～120℃）長時間（例えば数時間以上）での挙動を反映すると考えられる。すなわち、本発明における高温破断強度の測定温度は、長時間にわたる低温での耐久性評価をより簡便に実施するという目的を兼ねて、上記観点に基づき設定されたものである。

次に、本発明のフッ素系イオン交換膜の製造方法について説明する。

- 10 （製造方法の好ましい形態）

本発明のフッ素系イオン交換膜は、1）成膜工程、2）加水分解工程、により作成される。

（成膜工程）

- フッ素系イオン交換樹脂前駆体を膜状に成形する方法としては、粉末プレス法、  
15 溶融成形法（Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法など）、キャスト法など、成形法として一般的に知られている方法であればいずれも好適に用いることができる。キャスト法としては、フッ素系イオン交換樹脂を適当な溶媒に分散させたもの、又は重合反応液そのものをシート状に成形した後、分散媒を除去する方法を挙げることができる。Tダイ法による溶融成形を行う際の樹脂温は10  
20 0～300℃が好ましく、更に好ましくは200～280℃である。インフレ法による溶融成形を行う際の樹脂温は100～300℃が好ましく、更に好ましくは160～240℃である。これらの方法で溶融成形されたシートは、冷却ロール等を用いることによって溶融温度以下にまで冷却される。

- 本発明におけるフッ素系イオン交換樹脂前駆体はメルトインデックスが低い  
25 め、通常の溶融成形によって目的とする1～500μmの膜厚を達成することが難しい場合がある。このような場合は、可塑剤等を添加することによって溶融成形時の粘度を下げたり、目的とする膜厚よりも厚いシートを溶融成形した後、様々な成形方法で機械的に薄膜化する、等の手段を用いることによって目的の膜厚を達成することができる。

前者の可塑剤の例としては、フッ素系イオン交換樹脂前駆体と親和性を持ち、これを膨潤させることのできる物質であればどんな可塑剤でも使用可能であるが、二酸化炭素や一般にフロンと総称される含フッ素炭化水素、更にはフッ素オイル等を好適に使用することができる。このような可塑剤は様々な沸点を持つが、揮  
5 発性の高い可塑剤を使用する時には、成形中及びその前後における可塑剤の揮発を防ぐために、加圧や急冷等の操作を加えることが好ましい。

後者の成形方法の例としては、ロール圧延機による圧延、ロール延伸機による縦1軸延伸、テンターによる横1軸延伸、テンター及び縦延伸ロールによる逐次2軸延伸、同時2軸テンターによる同時2軸延伸等を挙げることができる。例え  
10 ばM I が0.1程度の前駆体であれば、通常のTダイ成形によって100  $\mu$ m程度のシートを作成することは、専用に設計されたTダイであれば必ずしも困難ではない。前駆体シートを成形後、もしくは更に加水分解を行ってフッ素系イオン交換膜とした後、例えば2×2倍延伸することによって25  $\mu$ mの前駆体膜を作ることができる。

15 前駆体シートを延伸する際に好適な温度範囲は特に制限されないが、本発明の前駆体シートは従来技術よりも比較的高い分子量を持っており、分子間の絡み合いが強いため高温で延伸することが好ましい。好ましい温度下限は室温以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは90℃以上、より更に好ましくは110℃以上、特に好ましくは130℃以上である。ポリマーの分解を避けるために  
20 延伸温度は300℃以下であることが好ましい。また、前駆体シートの延伸後は配向緩和を防止するため延伸配向を維持したままの状態で加水分解を行うことが好ましい。

同様に、フッ素系イオン交換膜を延伸する際に好適な温度範囲は特に制限されないが、好ましい温度下限は室温以上、より好ましくは120℃以上、更に好ま  
25 しくは140℃以上、より更に好ましくは160℃以上である。フッ素系イオン交換膜の延伸後は酸で洗浄することが好ましい。

いずれの場合も薄膜化の過程でフッ素系イオン交換膜前駆体に平面方向の分子配向を与えることが可能であり、このような場合、一般的に平面方向の機械強度が向上するが、一方、本発明におけるフッ素系イオン交換樹脂前駆体は、結晶成



分を有するものの本質的にゴム状のポリマーであり、単純な分子配向は経時的な配向緩和によって望ましくない寸法変化や強度低下を起こす場合がある。このような問題が顕著な場合は、前記薄膜化の過程において平面方向の分子配向を与えないことが好ましい。平面方向の分子配向を与えずに薄膜化する方法としては、

- 5 例えば前記薄膜化の際に昇温したり、可塑剤等の粘度低下剤を使用する、等を挙げることができる。このうち揮発性の高い可塑剤を使用して前駆体シートの低粘度化を試みる場合は、例えば可塑剤を満たした浴槽の中に圧延ロールなどの薄膜化装置を設置するなどによって、前駆体シートからの可塑剤の揮散をおそれることなく薄膜化を行うことができる。一方、平面方向の分子配向を維持したい場合は、成形に伴う分子配向を維持した状態で加水分解を行うことによって分子配向が固定化され、寸法変化を防止すると同時に、高い機械強度を発現できる場合がある。

#### (加水分解工程)

- 成膜したフッ素系イオン交換樹脂前駆体の加水分解の方法としては、例えば日本特許第 2 7 5 3 7 3 1 号公報に記載のように、水酸化アルカリ溶液を用いて配向膜のイオン交換基前駆体を金属塩型のイオン交換基に変換し、次にスルホン酸又は塩酸のような酸を用いて酸型 ( $\text{SO}_3\text{H}$  又は  $\text{COOH}$ ) のイオン交換基に変換する従来公知の方法を使用することができる。このような変換は当業者には周知であり、本発明の実施例にも記載している。本発明においては、加水分解工程
- 20 の途中に延伸や熱処理を実施してもかまわない。

#### (膜電極接合体の製造方法)

- 次に、膜電極接合体 (MEA) の製造方法について説明する。MEA はフッ素系イオン交換膜に電極を接合することにより作成される。電極は触媒金属の微粒子とこれを担持した導電剤から構成され、必要に応じて撥水剤が含まれる。電極
- 25 に使用される触媒としては水素の酸化反応及び酸素による還元反応を促進する金属であれば特に限定されず、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム又はそれらの合金が挙げられる。この中では主として白金が用いられる。導電剤としては電子導電性物質であればいずれでもよく、例えば各種金属や炭素

材料を挙げることができる。炭素材料としては、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらを単独又は混合して使用される。撥水剤としては撥水性を有するような含フッ素樹脂が好ましく、耐熱性、耐酸化性に優れたものがより好ましい。例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体を挙げることができる。このような電極としては、例えばE-T-E-K社製の電極が広く用いられている。

前記電極とイオン交換膜からMEAを作成するには、例えば次のような方法が行われる。フッ素系イオン交換樹脂をアルコールと水の混合溶液に溶解したものに、電極物質となる白金担持カーボンを分散させてペースト状にする。これをPTFEシートに一定量塗布して乾燥させる。次に当該PTFEシートの塗布面を向かい合わせにして、その間にイオン交換膜を挟み込み、熱プレスにより接合する。熱プレス温度はイオン交換膜の種類によるが、通常は100℃以上であり、好ましくは130℃以上、より好ましくは150℃以上である。前記以外のMEAの製作方法としては、「J. Electrochem. Soc. Vol 113 9, No 2. L 28-L 30 (1992)」に記載の方法がある。これはフッ素系イオン交換樹脂をアルコールと水の混合溶液に溶解した後、 $\text{SO}_3\text{Na}$ に変換した溶液を作成する。次にこの溶液に一定量の白金担持カーボンを添加してインク状の溶液とする。別途 $\text{SO}_3\text{Na}$ 型に変換しておいたイオン交換膜の表面に前記インク状の溶液を塗布し、溶媒を除去する。最後に全てのイオン交換基を $\text{SO}_3\text{H}$ 型に戻すことによりMEAを作成するものである。本発明はこのようなMEAにおいても適用することができる。

#### (燃料電池の製造方法)

次に、固体高分子電解質型燃料電池の製造方法について説明する。固体高分子電解質型燃料電池は、MEA、集電体、燃料電池フレーム、ガス供給装置等から構成される。このうち集電体（バイポーラプレート）とは、表面などにガス流路を有するグラファイト製又は金属製のフランジのことであり、電子を外部負荷回路へ伝達する他に、水素や酸素をMEA表面に供給する流路としての機能を持つ

ている。こうした集電体の間にMEAを挿入して複数積み重ねることにより、燃料電池を作成することができる。燃料電池の運転は、一方の電極に水素を、他方の電極に酸素又は空気を供給することによって行われる。燃料電池の作動温度は高温であるほど触媒活性が上がるために好ましいが、通常は水分管理が容易な50℃～100℃で運転させることが多い。一方、本発明のような補強されたイオン交換膜については、高温高湿強度の改善によって100℃～150℃で作動できる場合がある。酸素や水素の供給圧力については高いほど燃料電池出力が高まるため好ましいが、膜の破損等によって両者が接触する確率も増加するため、適当な圧力範囲に調整することが好ましい。

- 10 以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例において示される特性の試験方法は次の通りである。

(1) メルトインデックス

JISK-7210に基づき、温度270℃、荷重2.16kgで測定したフッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックスをMI (g/10分) とした。

15 (2) 膜厚

酸型にしたイオン交換膜を23℃・65%の恒温室で12時間以上放置した後、膜厚計（東洋精機製作所：B-1）を用いて測定した。

(3) 換算突刺強度

- 20 酸型にしたイオン交換膜を23℃・65%の恒温室で12時間以上放置した後、ハンディー圧縮試験器（カトーテック社製：KES-G5）を用いて針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重を突き刺し強度（g）とした。また、突き刺し強度に25(μm)/膜厚(μm)を乗じることによって換算突き刺し強度（g/25μm）とした。

25 (4) 高温破断強度

酸型にしたイオン交換膜を23℃・65%の恒温室で12時間以上放置した後、膜幅5mmに切り出したサンプルを220℃に設定した引っ張り試験機（島津製作所：AGS-1kNG）にセットし、チャック間20mm、引っ張り速度10%/秒で引っ張り試験を行い、220℃での破断強度E（kg/cm<sup>2</sup>）を求め

た。

(5) 含水率

- 酸型にしたイオン交換膜を 25℃純水に 30 分浸漬した後、膜表面の水分を拭き取り、23℃にて含水時の重量を測定した。その後、110℃で 1 時間以上乾燥させ、吸湿しないように注意しながら乾燥時の重量を測定した。これらより、
- 5 下記式を用いて含水率  $W$  (%) を求めた。

$$W = \{ (W_a - W_b) / W_b \} \times 100$$

$W_a$  : 含水時の重量 (g)  $W_b$  : 乾燥時の重量 (g)

(6) 貯蔵弾性率 (フッ素系イオン交換樹脂前駆体膜 (SO<sub>2</sub>F 側鎖末端))

- 10 前駆体膜を膜幅 5 mm に切り出したサンプルを動的粘弾性測定装置 (アイティー計測制御株式会社 : DVA-200) にセットし、JISK-7244 に基づき、チャック間 20 mm、歪み 0.1%、周波数 35 Hz、昇温速度 5℃/分で引っ張りモードによる動的粘弾性測定を行い、所定温度における貯蔵弾性率  $E'$  (Pa) を求めた。

- 15 (7) 貯蔵弾性率 (フッ素系イオン交換膜 (SO<sub>3</sub>H 側鎖末端))

- 酸型にしたイオン交換膜を 23℃・65% の恒温室で 12 時間以上放置した後、膜幅 5 mm に切り出したサンプルを動的粘弾性測定装置 (アイティー計測制御株式会社 : DVA-200) にセットし、JISK-7244 に基づき、チャック間 20 mm、歪み 0.1%、周波数 35 Hz、昇温速度 5℃/分で引っ張りモードによる動的粘弾性測定を行い、所定温度における貯蔵弾性率  $E'$  (Pa) を求めた。
- 20

(8) 貯蔵弾性率 (フッ素系イオン交換膜 (SO<sub>3</sub>NH(Bu)<sub>3</sub> 側鎖末端))

- 酸型にしたイオン交換膜を 50 ml、およそ 23℃ のトリブチルアミン液に浸漬し、3~4 時間ごとに攪拌しながら 12 時間以上放置した。サンプルを液中から取り出し、大量の水で膜表面に付着したトリブチルアミンを洗い流した。23℃・65% の恒温室で 12 時間以上放置した後、膜幅 5 mm に切り出したサンプルを動的粘弾性測定装置 (アイティー計測制御株式会社 : DVA-200) にセットし、JISK-7244 に基づき、チャック間 20 mm、歪み 0.1%、周
- 25

波数 35 Hz、昇温速度 5℃/分で引っ張りモードによる動的粘弾性測定を行い、所定温度における貯蔵弾性率  $E'$  (Pa) を求めた。

(9) 270～350℃における結晶融解熱

A1 製密閉試料容器にフッ素系イオン交換樹脂前駆体膜を約 20 mg (重量は 5 精秤する) 入れ、DSC 装置 (パーキンエルマー製: Pyris-1) を用いて、25℃～380℃まで昇温速度 20℃/分で昇温し、DSC 曲線を得た。この DSC 曲線とあらかじめ A1 製密閉試料容器のみで測定した DSC 曲線との差をとることによって新たに差分 DSC 曲線を算出し、差分 DSC 曲線における 270℃～350℃の結晶融解ピークの吸熱量を算出した。

10 (10) 当量重量

およそ 0.05～0.10 g に切り出した酸型のイオン交換膜を 30 ml の 25℃飽和 NaCl 水溶液に浸漬し、攪拌しながら 30 分間放置した後、フェノールフタレインを指示薬として、pH メーター (東興化学研究所: TPX-90) の値が 6.95～7.05 の範囲の値を示す点を当量点として、0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。中和後得られた Na 型イオン交換膜を純水ですすいだ後、真空乾燥して秤量した。中和に要した水酸化ナトリウムの当量を  $M$  (mmol)、Na 型イオン交換膜の重量を  $W$  (mg) とし、下記式より当量重量  $EW$  (g/eq) を求めた。

$$EW = (W/M) - 22$$

20 (11) 25℃における水平イオン伝導度

酸型にしたイオン交換膜を幅 1 cm の短冊状に切り出し、25℃の純水に 1 時間以上浸漬させた。浸漬させた膜を濡れた状態で正確に幅 1 cm の短冊状に再度切り出し、その表面に直径 0.5 mm の電極線を 1 cm 間隔で平行に 6 本接触させた。25℃98%に調節した恒温恒湿槽に 2 時間以上保持した後、交流インピーダンス法 (10 kHz) による抵抗測定を行い、電極間距離と抵抗から単位長さ当たりの抵抗値を測定した。これから、下記式を用いて 25℃における水平イオン伝導度  $Z$  (S/cm) を求めた。

$$Z = 1 / \text{膜厚 (cm)} / \text{膜幅 (cm)} / \text{単位長さ当たりの抵抗値 (}\Omega/\text{cm)}$$

例 1

20 リットルのステンレス製オートクレープに、

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  (以下、モノマー) : 17.61 kg を仕込んだ後、窒素でパージし、続いてテトラフルオロエチレン ( $\text{TFE} : \text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) でパージした。温度を  $25^\circ\text{C}$  とし、

5     $\text{TFE}$  の圧力を  $0.645 \text{ MPa} - \text{G}$  (ゲージ圧力) とした後、

$(n-\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_2$  を 5 重量% 含むモノマー溶液を 106 g 添加して重合を実施した。重合槽の系外から  $\text{TFE}$  を断続的にフィードしつつ、 $\text{TFE}$  圧力を初期  $0.645 \text{ MPa} - \text{G}$  から終了時  $0.643 \text{ MPa} - \text{G}$  まで降下させて 30 分間重合した。重合槽の系内の  $\text{TFE}$  を窒素でパージし大気圧とした後、固形

10    分比率 8.4 wt % のモノマーを分散媒とするフッ素系イオン交換樹脂前駆体分散液を得た。この分散液にメタノールを 3 倍体積量添加しスラリーを沈降させた後に静置して上澄みを除去し、続いて、メタノール/ $\text{CFCl}_3 = 1/2$  (体積比) の液約 0.5 リットルで洗浄と静置による上澄み除去を 3 回繰り返した後、  
15     $110^\circ\text{C}$  で 16 時間減圧乾燥し、420.8 g の粉体を得た。当該粉体 (完全な固体となったフッ素系イオン交換樹脂前駆体) の当量重量 928、メルトインデックス 0.052 であった。

前記粉末をプレス成形して厚さ  $53.6 \mu\text{m}$  の前駆体膜とした。当該前駆体膜を  $95^\circ\text{C}$  に加温した加水分解浴 ( $\text{DMSO} : \text{KOH} : \text{水} = 5 : 30 : 65$ ) に 15 分間浸漬し、カリウムイオンで置換されたフッ素系イオン交換膜を得た。これ  
20    をよく水洗した後、更に  $90^\circ\text{C}$  の純水に 2 時間浸漬した。次いで  $65^\circ\text{C}$  に加温した  $2 \text{ N}$  の塩酸浴に 15 分間浸漬し、酸型のイオン交換基を有するフッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、膜を乾燥し、厚さ  $53.6 \mu\text{m}$  の乾燥膜を得た。得られたフッ素系イオン交換膜の性質を表 1 に示す。

## 例 2

25     $\text{EW} 950$ 、 $\text{MI} 20$  であること以外は例 1 と同じフッ素系イオン交換樹脂前駆体を使用し、実施例 1 と同様にして厚さ  $56.0 \mu\text{m}$  のフッ素系イオン交換膜を作成し、同様に評価を行った。当該フッ素系イオン交換膜の性質を表 1 に示す。この膜は実施例 1 の膜よりも  $\text{EW}$  が高いために常温での換算突き刺し強度は高いが、 $200^\circ\text{C}$  での貯蔵弾性率は例 1 よりも低い。これは例 2 の膜の分子量が低い

ために高温における物理的な絡み合いが弱く、熔融流動が始まりつつあることを示している。

### 例 3 ～ 2 5

- 加水分解浴への浸漬時間を 1 時間、塩酸浴への浸漬時間を 1 2 時間以上とした  
5 以外は例 1 と同様の方法で様々な EW と MI を有するフッ素系イオン交換膜を得た。これらのフッ素系イオン交換膜の性質を表 2 ～ 4 に示す。

### 例 2 6 ～ 3 0

- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  とテトラフルオロエチレンを乳化  
重合で重合したこと以外は例 2 と同様の方法で様々な EW と MI を有するフッ素  
10 系イオン交換膜を得た。これらのフッ素系イオン交換膜の性質を表 5 に示す。

### 例 3 1

- 例 7 及び例 1 4 のフッ素系イオン交換膜を水／メタノール＝2 5／7 5（体積  
比）の水溶液に浸漬し、オートクレーブ中 1 6 0℃で 8 時間加熱した。冷却後取  
り出したところ、いずれのフッ素系イオン交換膜も溶解しており、残存重量（ゲ  
15 ル分）は観察されなかった。この結果より、これらが架橋されることなく高い耐  
熱性を発現していることが確認された。

### 例 3 2

- 例 1 4 のフッ素系イオン交換樹脂前駆体膜を、2 7 0℃でプレス成形し、厚さ  
1 1 6  $\mu\text{m}$  の前駆体膜を得た。当該前駆体膜を、バッチ式の同時 2 軸延伸機（東  
20 洋精機製）を用いて延伸温度 1 0 0℃で 2 × 2 倍に同時二軸延伸した。延伸後、  
ロの字の形をしたステンレス製金枠（片側に両面テープを貼りつけてある）を前  
駆体膜に張り付け、延伸配向を維持したまま同時 2 軸延伸機から取り外した。更  
に、膜の反対側から別の金枠を貼りつけ、クランプを用いて全体をしっかりと固  
定した。この状態の前駆体膜を 9 5℃に加温した加水分解浴（DMSO：  
25 KOH：水＝5：3 0：6 5）に 1 時間浸漬し、カリウムイオンで置換されたフ  
ッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、6 5℃に加温した 2 N の塩  
酸浴に 1 5 分間浸漬し、フッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、  
膜を乾燥し、厚さ 5 1  $\mu\text{m}$  の乾燥膜を得た。

### 例 3 3

- MI O. 2、EW760であること以外は例26と同様の方法を用いてフッ素系イオン交換樹脂前駆体の粉体を得た。この粉体を、25mm単軸押出機を用いて平行温度270℃回転数11rpmの条件でペレタイズを2回行った。次に同じ単軸押出機にTダイを取り付けてシート成形を行い、厚さ110μmの前駆体膜を得た。この際、引き取り機の手速を上げて前駆体膜を薄くしようとしたところ膜破断が起こるようになった。この前駆体膜に対して例32と同様の方法を用いて延伸および加水分解を行うことによりフッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、膜を乾燥し、厚さ54μmの乾燥膜を得た。

産業上の利用可能性

- 10 本発明のフッ素系イオン交換膜は耐熱性に優れるため、特に高温で燃料電池運転を行う際のフッ素系イオン交換膜として優れた特性を持つ。

表 1

	例 1	例 2
EW(g/eq)	928	950
MI (g/10min)	0.052	20
膜厚(μm)	53.6	56
換算突刺強度(g/25μm)	320	300
含水率(%)	30	29
150℃貯蔵弾性率(Pa)	$2.7 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$
200℃貯蔵弾性率(Pa)	$2.0 \times 10^6$	※ $1.0 \times 10^6$
220℃貯蔵弾性率(Pa)	$1.8 \times 10^6$	破断のため測定不能
200℃/150℃貯蔵弾性率比	0.73	※0.33
200℃絡み合い点間分子量	3930	※7860
200℃高温破断強度(kg/cm <sup>2</sup> )	5.7	1.2
220℃高温破断強度(kg/cm <sup>2</sup> )	3.3	0.01

※200℃未満で破断したため195℃での値を使用した。200℃での貯蔵弾性率は $1.0 \times 10^6$ 未満であると考えられる。



表 2

		例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
EW	g/eq	826	812	812	810	820
MI	g/10min	6.5	2.5	0.56	0.1	0.04
Tg	°C	118	115	120	119	121
膜厚	$\mu\text{m}$	95.2	94.5	140.4	185.1	143.3
換算突刺強度	g/25 $\mu\text{m}$	260	260	240	210	240
含水率	%	42.3	43.1	38.2	39.6	40.3
イオン伝導度	S/cm	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12
E' (150°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	1.8E+06	2.1E+06	2.4E+06	2.3E+06	2.2E+06
E' (200°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	1.3E+04	2.2E+04	1.2E+06	1.7E+06	1.9E+06
E' (220°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	破断	破断	3.9E+05	1.4E+06	1.7E+06
E' (200°C)/E' (150°C)	—	0.01	0.01	0.50	0.74	0.86
Me (200°C):SO <sub>3</sub> H	—	605000	357500	6550	4630	4140
Tc:TBA	°C	206.4	197.2	202.4	200.3	206.8
E' (Tc):TBA	Pa	破断	6.9E+04	6.2E+05	1.1E+06	1.1E+06
E' (Tc-50):TBA	Pa	7.6E+05	9.3E+05	1.2E+06	1.4E+06	1.3E+06
E' (Tc)/E' (Tc-50)	—	—	0.07	0.52	0.79	0.85
高温破断強度(220°C)	kg/cm <sup>2</sup>	0.2	0.9	2.2	2.9	3.4
結晶融解熱	J/g	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

3 表

[illegible]



表 5

		例 2 6	例 2 7	例 2 8	例 2 9	例 3 0
EW	g/eq	823	843	947	980	776
MI	g/10min	5.5	0.07	13	1.3	0.1
Tg	°C	150	157	151	153	150
膜厚	$\mu\text{m}$	112.8	289.7	104.6	218.8	118.4
換算突刺強度	g/25 $\mu\text{m}$	320	280	300	340	330
含水率	%	25.7	20.4	16.9	15	26.9
イオン伝導度	S/cm	0.09	0.08	0.06	0.06	0.09
E' (150°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	1.8E+07	3.6E+07	3.9E+07	3.9E+07	2.1E+07
E' (200°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	3.1E+06	3.9E+06	4.9E+06	4.3E+06	3.4E+06
E' (220°C):SO <sub>3</sub> H	Pa	2.1E+06	3.2E+06	3.6E+06	2.7E+06	2.9E+06
E' (200°C)/E' (150°C)	—	0.17	0.11	0.13	0.11	0.16
Me (200°C):SO <sub>3</sub> H	—	2540	2020	1610	1830	2310
Tc:TBA	°C	237.2	253.1	286.2	288.2	216.5
E' (Tc):TBA	Pa	6.8E+05	2.3E+06	破断	4.6E+05	1.7E+06
E' (Tc-50):TBA	Pa	2.0E+06	3.0E+06	8.5E+05	2.5E+06	2.9E+06
E' (Tc)/E' (Tc-50)	—	0.34	0.77	—	0.18	0.59
高温破断強度 (220°C)	kg/cm <sup>2</sup>	2.1	10.9	3.4	9.8	10.1
結晶融解熱	J/g	<0.05	<0.05	0.40	0.50	<0.05

## 請求の範囲

1. フッ素系イオン交換膜であって、トリブチルアンモニウムイオンで置換した時に、下記一般式(1-1)～(1-3)で表される温度 $T_c$ 以上における  
5 貯蔵弾性率(JISK-7244)が $0.8 \times 10^6$  Pa以上、 $270 \sim 350$  °Cにおける結晶融解熱が $1 \text{ J/g}$ 以下、である上記フッ素系イオン交換膜:

$$T_c (\text{°C}) = 55 + T_g \text{ (EW750未満)} \quad (1-1)$$

$$T_c (\text{°C}) = 0.444 \times \text{EW} - 278 + T_g \text{ (EW750以上930未満)} \quad (1-2)$$

$$10 \quad T_c (\text{°C}) = 135 + T_g \text{ (EW930以上)} \quad (1-3)$$

ここで、 $T_g$ とはフッ素系イオン交換膜( $\text{SO}_3\text{H}$ 側鎖末端)の動的粘弾性測定における損失正接のピーク温度を示す。

2.  $200$  °Cにおける貯蔵弾性率(JISK-7244)が $1.0 \times 10^6$  Pa以上、 $270 \sim 350$  °Cにおける結晶融解熱が $1 \text{ J/g}$ 以下、当量重量95  
15 0以下、 $T_g$   $135$  °C以上であるフッ素系イオン交換膜。

3. フッ素系イオン交換膜であって、トリブチルアンモニウムイオンで置換した時に、前記一般式(1)で表される温度 $T_c$ 以上における貯蔵弾性率  
(JISK-7244)が $0.8 \times 10^6$  Pa以上、ポリマー中におけるフッ化  
オレフィン連鎖の分子量が3000以下、である上記フッ素系イオン交換膜。

- 20 4.  $150$  °Cと $200$  °Cにおける貯蔵弾性率比が0.4以上である請求項1～3のいずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜。

5.  $T_c - 50$  °Cと $T_c$ における貯蔵弾性率比が0.4以上である請求項1～4のいずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜。

6.  $220$  °Cにおける高温破断強度が $2 \text{ kg/cm}^2$ 以上である請求項1～5の  
25 いずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜。

7. フッ素系イオン交換膜が非架橋である請求項1～6のいずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜。

8. フッ素系イオン交換樹脂前駆体を成膜した後、加水分解することによってフッ素系イオン交換膜を製造する方法であって、該フッ素系イオン交換樹脂前

駆体の、270～350℃における結晶融解熱が1 J/g以下、メルトインデックスが1以下である上記方法。

9. 前記フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-7210)が0.5以下である請求項8に記載の方法。

5 10. フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-7210)が0.4以下である請求項8に記載の方法。

11. フッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックス(JISK-7210)が0.1以下である請求項8に記載の方法。

12. 成膜後に少なくとも一軸方向に延伸する請求項8～11のいずれか一項に記載の方法。

13. 加水分解する前に延伸を行い、かつ、延伸配向を維持した状態で加水分解する請求項12に記載の方法。

14. 前記延伸のための温度が70℃以上300℃未満である請求項12又は13に記載の方法。

15 15. 請求項1～7のいずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜を備える膜電極複合体。

16. 請求項1～7のいずれか一項に記載のフッ素系イオン交換膜を備える固体高分子電解質型燃料電池。

FIG. 1

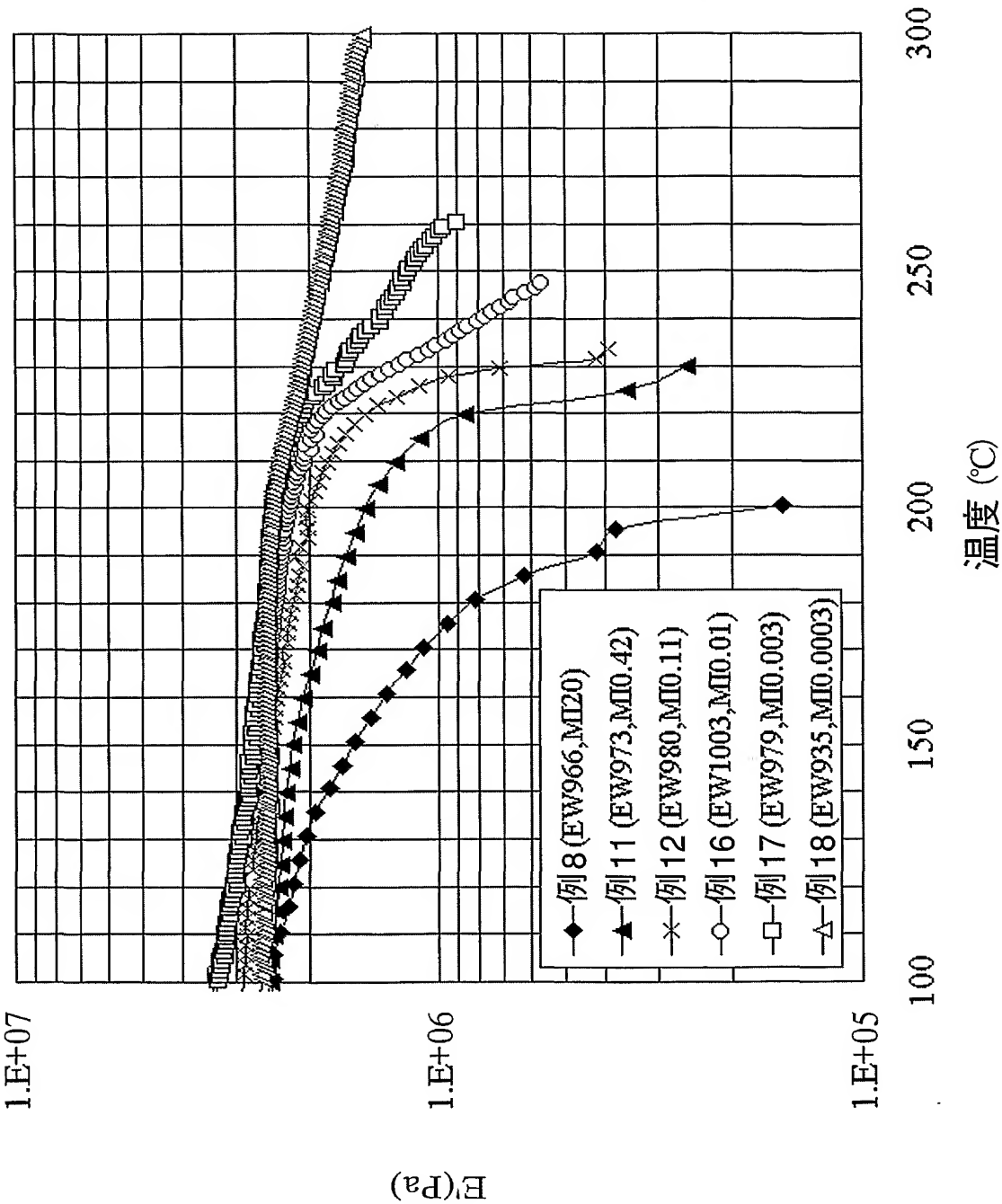


FIG. 2

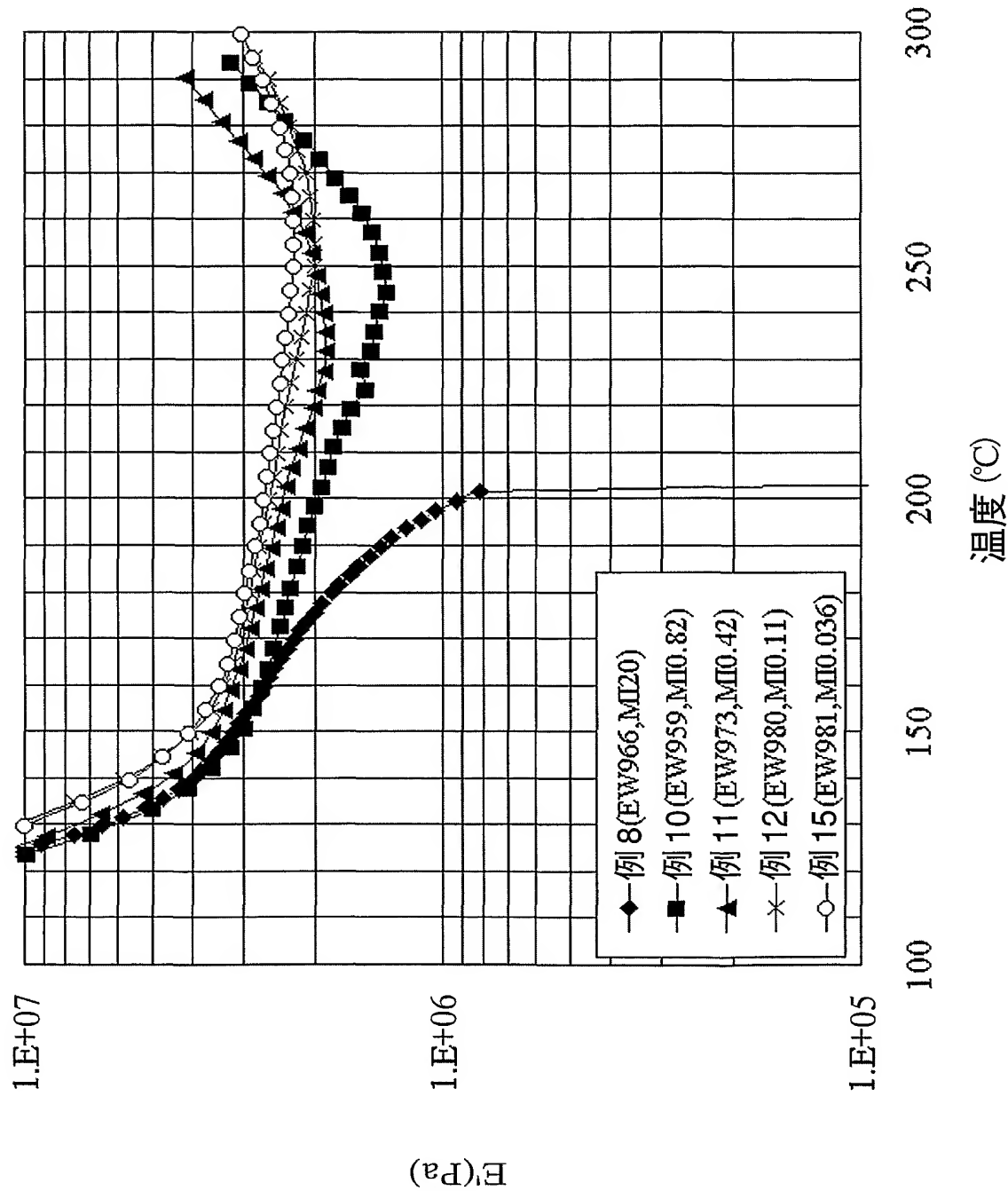
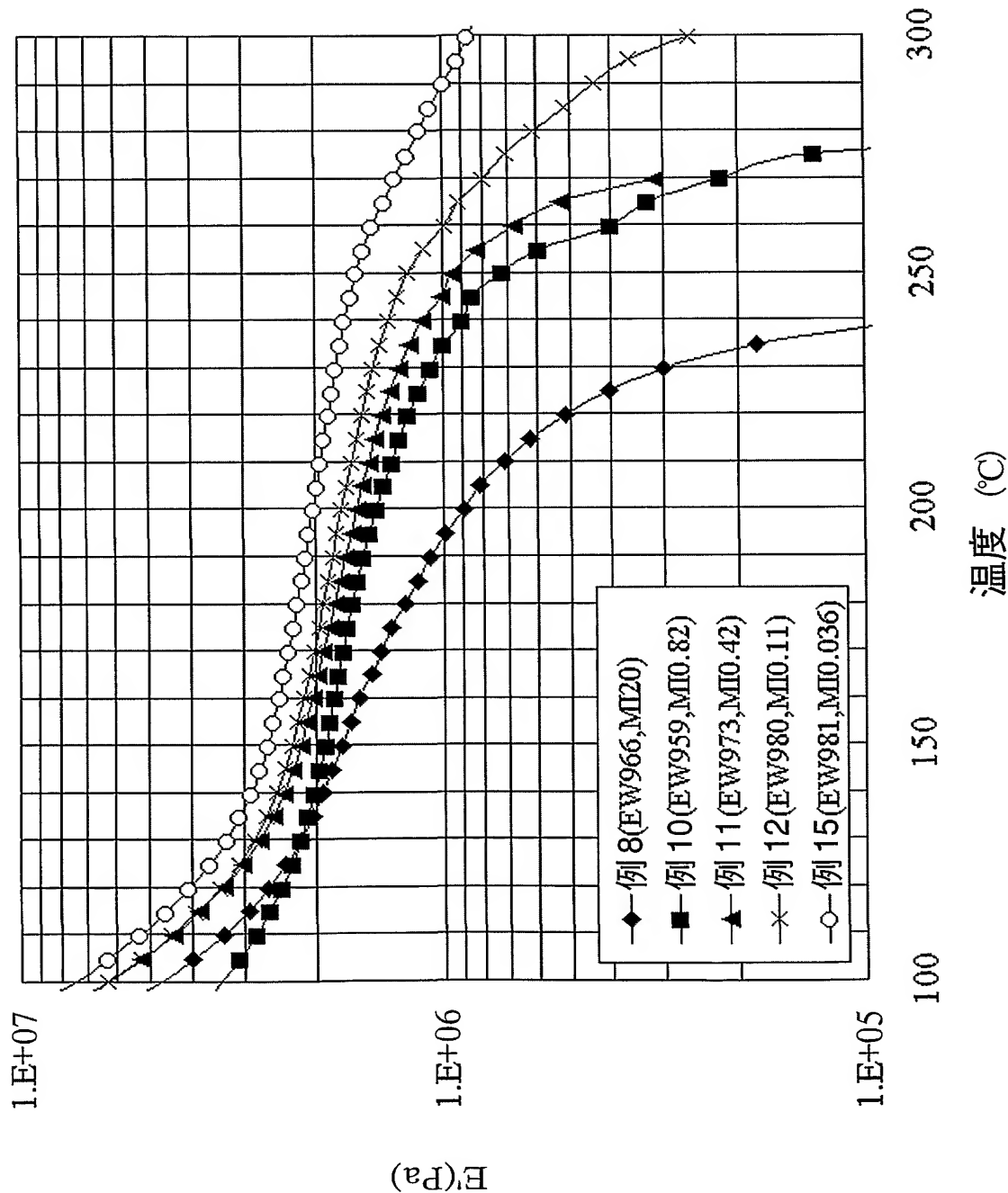




FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05383

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/22, H01M8/02 // C08L27:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/22, H01M8/02, C08L27/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-349710 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; pages 3-4; Par. No. [0007] (Family: none)	1-16
A	JP 57-182345 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 10 November, 1982 (10.11.82), Claims; page 3, upper left column, lines 6 to 15 (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 August, 2002 (20.08.02)Date of mailing of the international search report  
03 September, 2002 (03.09.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/22 H01M8/02 // C08L27:12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/22 H01M8/02 C08L27/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE  
JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-349710 A (工業技術院長) 1999. 12. 21, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0007】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 57-182345 A (東洋曹達工業株式会社) 1982. 11. 10, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第6-15行 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Kevin M. Cable, Melinda E. Gatlin, Kenneth A. Mauritz, Robert B. Moore, Tailored Morphology-Property Relationships in Perfluorosulfonate Ionomer Membrane Materials, Polymer Preprints, 1995. 08. , vol. 36, No. 2, p. 374-375, ISSN0032-3934	1-16
A	奥山和雄, 西川文茂, ペルフルオロカーボンスルホン酸膜の転移点, 日本化学会誌, 1994. 12. 10. , No. 12, p. 1087-1090, ISSN0369-4577	1-16
A	Yuka Miura, Hirohisa Yoshida, EFFECTS OF WATER AND ALCOHOLS ON MOLECULAR MOTION OF PERFLUORINATED IONOMER MEMBRANES, Thermochimica Acta, 1990. 06. 29, vol. 163, p. 161-168, ISSN0040-6031	1-16
A	THEIN KYU, MITSUAKI HASHIYAMA, ADI EISENBERG, Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers, Canadian Journal of Chemistry, 1983. 04, vol. 61, No. 4, p. 680-687, ISSN0008-4042	1-16